

ELECTRODE FOR FUEL CELL AND FUEL CELL USING THE SAME

Patent number: JP2002134120

Publication date: 2002-05-10

Inventor: ISONO TAKAHIRO; YASUO KOJI; KONNO YOSHITO; YONEZU IKURO

Applicant: SANYO ELECTRIC CO

Classification:

- International: H01M4/86; H01M4/88; H01M4/96; H01M8/10

- european:

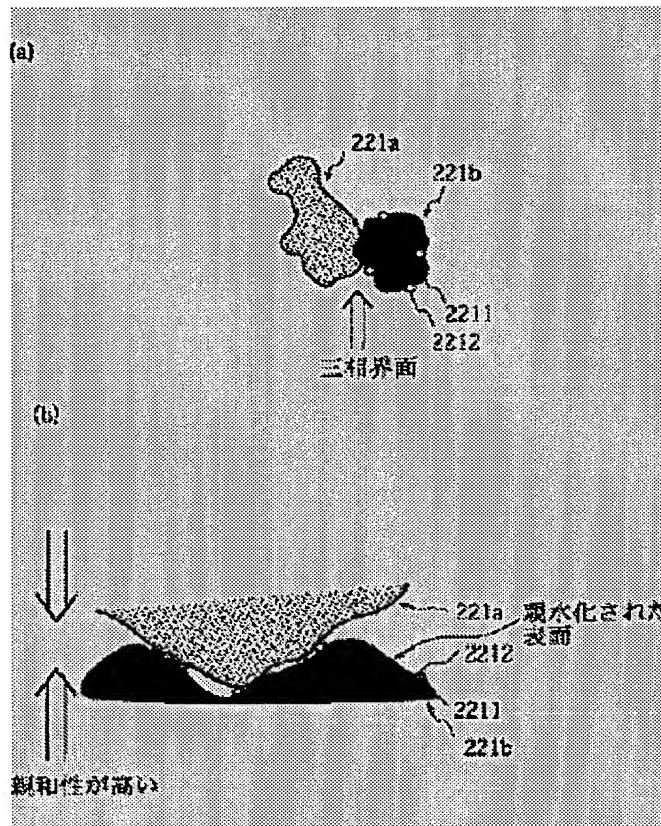
Application number: JP20000324387 20001024

Priority number(s): JP20000324387 20001024

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002134120

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for a fuel cell for achieving good generating efficiency by securing abundant three-phase interfaces in relatively easy construction while keeping cost down, and the fuel cell using the same. **SOLUTION:** A catalyst layer 221 is formed of ion exchange resin particles 221a and a Pt/C221b consisting of platinum particles 2212 and porous carbon particles 2211 having a specific surface area of 300 m²/g or larger and being hydrophilic with electrolytic treatment.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) Int.Cl.⁷
 H 01 M 4/86
 4/88
 4/96
 8/10

識別記号

F I
 H 01 M 4/86
 4/88
 4/96
 8/10

テ-マコ-ト⁸ (参考)
 M 5 H 0 1 8
 K 5 H 0 2 6
 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特許2000-324387(P2000-324387)

(22)出願日

平成12年10月24日 (2000.10.24)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 安尾 耕司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

最終頁に続く

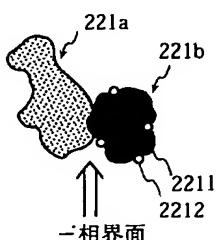
(54)【発明の名称】 燃料電池用電極とこれを用いる燃料電池

(57)【要約】

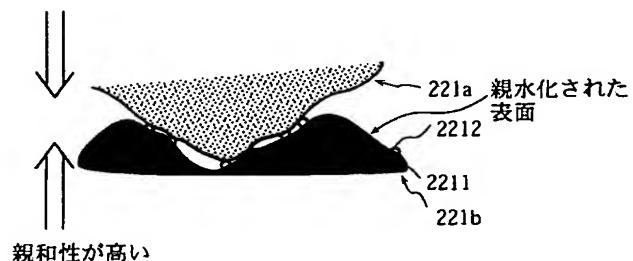
【課題】 コストを抑えながら、比較的簡単な構成によって三相界面を豊富に確保することにより、良好な発電効率を得ることが可能な燃料電池用電極と、これを用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 触媒層221を、イオン交換樹脂粒子221aと、白金粒子2212および比表面積が300m²/g以上で且つ電解処理により親水化した多孔性カーボン粒子2211からなるPt/C221bとで構成する。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒粒子を担持する担体と、前記触媒粒子に接触するようにイオン交換体とを含んでなる多孔質の触媒層が、ガス拡散層と積層された燃料電池用電極であって、

前記担体は、その比表面積が300m²/g以上の親水処理された導電性材質からなる多孔性粒子であり、かつ触媒層中の触媒粒子の全表面積のうち、イオン交換体に接触する表面積が40%以上であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】前記導電性粒子はカーボン粒子であり、前記親水処理は電解処理であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用電極。

【請求項3】触媒層には500nm以下の径の気孔が形成されており、当該500nm以下の径の気孔に対応する細孔容積が、触媒層1g当たり0.5cc以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池用電極。

【請求項4】触媒層には500nm以下の径の気孔が形成されており、当該500nm以下の径の気孔に対応する細孔容積が、触媒層1g当たり0.6cc以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池用電極。

【請求項5】請求項1～4のいずれかの燃料電池用電極を用いることを特徴とする燃料電池。

【請求項6】触媒粒子を、比表面積が300m²/g以上の担体であるカーボン粒子に担持させるとともに、当該カーボン粒子を電解処理にて親水化する第一ステップと、前記触媒粒子を担持した担体と、前記触媒粒子とイオン交換体とを混合し、前記触媒粒子の全表面積のうち、イオン交換体と接触する表面積が40%以上になるように設定して多孔質の触媒層を作製する第二ステップと、を有し、

前記触媒層とガス拡散層とを積層して燃料電池用電極を作製することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項7】請求項6記載の方法によりアノードおよびカソードの少なくともいずれかを作製するステップと、当該作製した電極を用いてセルを作製するステップを経ることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用電極およびこれを用いる固体高分子型などの燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は通常、アノード側に水素を含むアノードガス、カソード側に酸素を含むカソードガス(酸化剤ガス)をそれぞれ供給し、水素と酸素を電気化学的に反応させて発電を行う。カソードガスには一般的に空気が用いられる。アノードガスには純水素ガスのほか、天然ガスやナフサ等の軽質炭化水素などの燃料ガスを改質して水素リッチな改質ガスとしたものが用いられる。

【0003】燃料電池には様々な種類があるが、近年では固体高分子膜を電解質とする固体高分子型燃料電池(PEFC; Polymer Electrolyte Fuel Cell)の研究が積極的になされている。固体高分子型燃料電池は、フッ素系陽イオン交換樹脂等からなる電解質膜(固体高分子膜)を2枚の電極間に配した基本構造を持つ。電極は、触媒層とガス拡散層からなり、このうち触媒層が固体高分子膜に対向するように配される。

【0004】触媒層は、触媒を担持した多孔性の触媒担持カーボン(例えば白金担持カーボン(Pt/C))と、イオン交換樹脂粒子が混合され、シート状に成形されたものである。電極での発電反応(電極反応)は前記触媒上でなされ、イオン交換樹脂はアノード側で生成されたプロトンを輸送しつつ、発電の際に生成した水の排出経路を形成する。そしてPt/Cのカーボンは、発電された電力を取り出すための導電性を確保する働きを持つ。

【0005】発電反応は、主として触媒・イオン交換樹脂・ガス(カソードガスまたはアノードガス)の三相が接触する界面、いわゆる三相界面において発生する。したがって良好な発電効率を得るために、触媒層中に三相界面を豊富に確保することが望ましい。三相界面が少ないと発電反応が起りにくくなり、セル出力が優れにくい。例えば触媒とイオン交換樹脂が多く接触する構成であっても、反応ガスが触媒層中に十分に拡散しなければ、やはりセル出力の向上が難しくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、例えば特開平9-167622号公報や特開平9-283154号公報では、触媒層やPt/Cの細孔容積を従来より大きくし、触媒層中におけるガスの流通を改善する技術が開示されており、三相界面の確保のための一対策と思われるが、しかしながら十分な対策とは言えず、さらに改良の余地があると思われる。また、三相界面を豊富に確保するために触媒量を増加させるといった方法が考えられるが、この場合はコストの問題が顕著になってしまう。

【0007】このように現在では、燃料電池の分野において、いまだ技術改良の余地がある。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、コストを抑えながら、比較的簡単な構成によって三相界面を豊富に確保することにより、良好な発電効率を得ることが可能な燃料電池用電極と、これを用いた燃料電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本願発明者らが銳意検討した結果、本発明は、触媒粒子を担持する担体と、前記触媒粒子に接触するようにイオン交換体とを含んでなる多孔質の触媒層が、ガス拡散層と積層された燃料電池用電極であって、前記担体は、その比表面積が300m²/g以上の親水処理された導電性材質からなる多孔性粒子であり、かつ触媒層中の触媒粒子

の全表面積のうち、イオン交換体に接触する表面積が40%以上であることを特徴とする燃料電池用電極とした。

【0009】このように、担体として比表面積の比較的広い(300m²/g以上)導電性の多孔性粒子を用いているので、担体において触媒が担持される表面が大きく確保される。したがって、少ない触媒でも広い接触面積を確保できる。一方、担体の比表面積が大きいと担体表面の極微細な細孔中に存在する触媒にイオン交換体が被覆されにくくなるため、一般に触媒粒子のイオン交換体に対する接触率が低くなりやすいが、上記本発明では担体を親水処理することによって、イオン交換体に対する触媒粒子の接触面積を高める(触媒層中の触媒粒子の全面積の40%以上を前記接触面積とする)ことができる。これにより、触媒の利用率が高められる。

【0010】このように本発明では、触媒とイオン交換体との接触が良好になるとともに、反応ガスの流通が良好になり、三相界面が豊富に確保されるので、電極反応から電力を効率よく取り出すことが可能となる。しかも、触媒量を減らしても上記効果を得ることができるので、コストの抑制効果も期待できる。ここで、上記各数値は発明者らの実験により本発明の効果が良好に得られる数値として明らかになったものである。

【0011】なお、親水処理としては電解処理法を用いることができる。また、前記導電性粒子としては、具体的にはカーボン粒子を用いることが望ましい。さらに、触媒層において500nm以下の径の気孔を形成し、当該500nm以下の気孔に対応する細孔容積が触媒層1g当たり0.5cc以上に設定すると、触媒の利用率を高めることができる。

【0012】なお、500nm以下の気孔に対応する細孔容積を触媒層1g当たり0.6cc以上にすると、一層の効果が得られるので望ましい。このような燃料電池用電極を燃料電池に適用すれば、良好な発電効率の出力を得ることが可能となる。また本発明は、触媒粒子を、比表面積が300m²/g以上の担体であるカーボン粒子に担持させるとともに、当該カーボン粒子を電解処理にて親水化する第一ステップと、前記触媒粒子を担持した担体と、前記触媒粒子とイオン交換体とを混合し、前記触媒粒子の全面積のうち、イオン交換体と接触する表面積が40%以上になるように多孔質の触媒層を作製する第二ステップと、を有し、前記触媒層とガス拡散層とを積層して燃料電池用電極を作製することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法とした。

【0013】これにより、上記のように触媒利用率の高い触媒層を形成することができる。また、このような燃料電池用電極の方法でアノードおよびカソードの少なくともいずれかを作製するステップと、当該作製した電極を用いてセルを作製するステップを経ることにより、本発明の燃料電池を製造することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】1. 実施の形態以下、本発明の一適用例である固体高分子型燃料電池のセルユニットについて説明する。なお、本発明の主な特徴はセル構成にあるので、まず固体高分子型燃料電池の基本構成を説明し、次にセル構成について詳細に説明する。

【0015】1-1. セルユニットの構成

図1は、かかる本実施の形態の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。本図に示すように、セルユニット10は、カソード側チャネルプレート10とアノード側チャネルプレート50との間にセル20を配した構成を持つ。

【0016】セル20は固体高分子膜21、電極22、23(カソード22、アノード23)等で構成される。電極22(23)は、それぞれ触媒層221(231)とガス拡散層222(232)を積層して構成されており、触媒層221、231が固体高分子膜21に対向するように配される。なお図1において、触媒層231は固体高分子膜21の下面側に位置するので破線で表示している。

【0017】このセル20のカソード22が、ガスケット40を介してカソード側チャネルプレート60に重ねられている。また、アノード23はガスケット30を介してアノード側チャネルプレート50に重ねられている。アノード側チャネルプレート50はフェノール樹脂にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、ガス拡散層25と対向する面(図1で下面)において、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブ56が並設され、これにより同方向にアノードガスを流通させるチャネル55が形成されている。

【0018】カソード側チャネルプレート60はアノード側チャネルプレート50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブが並設され、これにより同方向にカソードガスを流通させるチャネルが形成されている。さらに、固体高分子膜21、ガスケット30、40、アノード側チャネルプレート50、カソード側チャネルプレート60には内部マニホールドを形成するために、各主面の四隅に開孔部61~64、41~44、211~214、31~34、51~54(44、214、34、54は不図示)が設けてあり、このうち開孔部51、53、31、33、211、213、41、43、61、63によりアノード側チャネルプレート50のチャネル55にアノードガスが供給される。また、開孔部52、54、32、34、212、214、42、44、62、64によりカソード側チャネルプレート60のチャネルにカソードガスが供給される。

【0019】なおセルユニット10は、実際には高電圧・高電力が取り出せるように仕切板を介して複数個積層され、その両端が一対の端板で固定された構成(セルスタック)に組み上げられている。ここにおいて、本実施の形態の主な特徴は電極22、23の構成にある。次に、この電極22、23を中心とするセル20の構成について詳細に説明する。

【0020】1-2. セル構成

固体高分子膜21は、ペーフルオロカーボンスルホン酸などのフッ素系陽イオン交換樹脂（例えばDuPont社製Nafion112）からなる電解質膜であり、x方向幅7cm×y方向長さ7cm×z方向厚さ約50μm）である。電極22、23は、ともに固体高分子膜21よりやや小型の膜体電極（x方向幅5cm×y方向長さ5cm×z方向厚さ約20μm）であり、固体高分子膜21の両主面の中央部に合わせてホットプレスされている。

【0021】ここで図2は、カソード22の厚み方向（y z平面）に沿った断面図を示す。触媒層221、231は、微多孔膜であって、図2のように2種類の粒子が混合されたり、一方の粒子が他方の粒子を立体的に取り囲むように密集して構成されている。触媒層221、231は全体として、約500nm以下の径の気孔が形成されている。この2種類の粒子は、具体的には図3(a)に示すイオン交換樹脂粒子221a（以下樹脂粒子221aと称す）と、触媒担持カーボン221bである。これらの粒子が混合されることにより、触媒層221中に約500nm以下の径の気孔が形成される。

【0022】樹脂粒子221aは、前記固体高分子膜21と同様のペーフルオロカーボンスルホン酸からなる。当該樹脂粒子221aは、その表面にスルホン酸基を有しており、これによって親水性を呈する。一方、触媒担持カーボン221bは、担体である多孔性カーボン粒子2211に触媒（ここでは白金）粒子2212が担持された構成を持つ（以下、触媒担持カーボン221bをPt/C（白金担持カーボン）221bと称す）。多孔性カーボン粒子2211は、比表面積が300m²/g以上のものであって、かつその表面が親水処理されていることを特徴としている。そして、この処理によりPt/C221bには親水性が付与されており、それによって樹脂粒子221aとの親和性が高められている。

【0023】ここで、図3(b)は、樹脂粒子221aとPt/C221bの近接部位を模式的に示す拡大図である。また、図7は従来（すなわち多孔性カーボンが親水処理されていない場合）の樹脂粒子とPt/Cの近接部位の拡大図である。この両図のように、従来に比べて本実施の形態では、Pt/C221b（詳しくは多孔性カーボン粒子2211）の表面が親水処理されて樹脂粒子221aとの親和性が高められているため、Pt/C221bと樹脂粒子221aとが良好に近接できる。このようなPt/C221bと樹脂粒子221aの親和性は、Pt/C221bを親水処理（電解処理）することで確保される。ここで、電解処理の強度を変化させることによって、Pt/C221bの樹脂粒子221aに対する接触率を調節することができる。これにより本実施の形態では、触媒層221中において、樹脂粒子221aに対するPt/C221bの平均接触面積の割合が40%以上になるように設定されている。

【0024】なお、ここではカソード22について説明したが、本実施の形態ではアノード23も同様の構成となっている。ガス拡散層222、232は、カーボンペーパーに撥

水材（例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE））を含浸してなり、触媒層221、231と同サイズである（x方向幅5cm×y方向長さ5cm×z方向厚さ約200μm）。これらガス拡散層222、232は、電極22、23とチャネルプレート50、60との電流の流れを確保するものであって、集電体とも称される。

【0025】1-3. セルユニットの動作と本発明の効果このようなセルユニット10の稼働時には、アノード23側に改質ガス（例えば水素ガス）、カソード22側には酸化剤ガス（例えば空気）がそれぞれ供給されることによ

り、電極反応（発電反応）が生じる。すなわち、ガス拡散層232を介して触媒層231に改質ガスが供給されると、ガス中の水素がプロトンとなり（H₂→2H⁺+2e⁻）、固体高分子膜21中をカソード22側へ移動する。一方、ガス拡散層222を介して触媒層221に酸化剤ガスが供給されると、ガス中の酸素が固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと化合して水を生じる（2H⁺+O²⁻→H₂O）。

【0026】この反応による生成水、ならびに改質ガスや空気とともに供給される加湿水により固体高分子膜21は湿潤状態になり、その内部抵抗が低下して導電性を呈するようになる。しかしながら従来では、上記図7に示すように、触媒層中のイオン交換樹脂と触媒担持カーボンの親和性が低いために触媒がイオン交換樹脂と接触しにくいと、触媒とイオン交換樹脂とガス層が接触する三相界面が十分に確保されずに不活性触媒が発生し、発電効率を低下させる原因となる。

【0027】これに対し本実施の形態では、図3(b)に示すように、カーボン粒子2211の表面が親水化されているため、従来よりもイオン交換樹脂とカーボン粒子との親和性が高められており、イオン交換樹脂に触媒が接触しやすくなっている。具体的に本実施の形態では、触媒層中において、イオン交換樹脂に対する白金粒子の平均接触面積が、白金粒子の面積の40%以上にまで向上されている。これにより、不活性触媒の発生が飛躍的に抑制される。

【0028】また、本実施の形態では、カーボン粒子の比表面積が300m²/g以上であるため、触媒粒子が広い面積にわたって効率よく担持されている。これにより三相界面が良好に確保され、同じ触媒量でも円滑な電極反応のものと優れた発電効率が発揮されることとなる。

1-4. セルの作製方法

ここではセル20の作製方法を説明する。ここでは電極22と電極23とが同様の構成である場合について作製する例を示す。

【0029】1-4-1. Pt/Cの親水処理

この親水処理が、本発明の最も特徴的な箇所である。Pt/C（Pt：カーボン重量比=30：70、カーボン担体比表面積；800m²/g）を低級アルコール溶媒と混合し（重量比2：1の割合）、これをカーボンペーパーに塗布して、充填する。次に、雰囲気を室温、0.01MPa以下の条件に保

持し、アルコール溶液を蒸発させる。

【0030】 続いて、上記で作製したPt/C付きカーボンペーパーを0.5M硫酸水溶液に浸し、標準水素電極に対し、+2Vの電位に5分間保持することによって電極を親水処理（電解処理）する。そして、イオン交換水で洗浄したのち雰囲気（室温、0.01MPa以下）で乾燥させ、カーボンペーパー表面からPt/Cを削り取る。これにより、表面が親水処理されたPt/C221bが得られる。

【0031】 1-4-2. 電極の作製

前記電解処理したPt/C221bに、イオン交換樹脂溶液としてNafion溶液（5重量%、アルドリッヂ・ケミカル社製）を混合し（Pt/C : Nafion重量比=100:30）、これにアルコール溶媒を加えてスラリーを作製する。次に、ガス拡散層の基体となるカーボンペーパー（5cm×5cm、厚み約200μm）に撥水材溶液（例えばPTFE溶液）を吹き付け、380°Cで1時間乾燥し、撥水処理を行う。そして、この撥水処理したカーボンペーパーにスクリーン印刷法で前記スラリーを塗布し、大気中で70°Cで溶媒を揮発乾燥させる。これにより、前記スラリーの部分が触媒層となり、全体として触媒層付きガス拡散層（すなわち電極）となる。

【0032】 この方法で2組作り、電極22、23（カソード22、アノード23）とする。

1-4-3. セルの完成

電解質膜としてDuPont社製Nafion112（7cm×7cm、厚み約50μm）を用意する。そして、カソード22（ガス拡散層222、触媒層221）、電解質膜21、アノード23（触媒層231、ガス拡散層232）の順に積層し、ホットプレス（140°C、30kN/cm²）で一体化する。

【0033】 以上でセル20が完成する。

2. 実施例と性能評価

次に、上記実施の形態の実施例セルと比較例セルを作製し、性能評価を行った。実施例セルの作製方法は上記1-3で述べた通りである。実施セルと比較例セルの違いは、触媒層のPt/Cに対する親水処理の有無のみとし、それ以外は同様に作製した。比表面積の異なるPt/C用担体としては、市販の多孔性カーボンを数種用意して用いた。

【0034】 これらの実施セルと比較例セルについて、触媒被覆率（触媒層において、樹脂粒子と接触するPtの平均面積の割合）、および触媒層の細孔分布を以下の方法により算出した。

2-1. Pt被覆率の算出方法

セルのカソードに窒素を供給し、サイクリックボルタメトリーを用いて、アノードを参照極/対極とし、カソードを作用極として、Ptとイオン交換樹脂の接触面積を測定した。

【0035】 ここで、測定された水素脱離反応における電気量（QH）と、多結晶白金の面積1cm²当たりに吸着した水素原子が脱着するのに必要な電気量（210μC/cm²）

より、Ptと樹脂粒子の接触面積（ECA）が決定される（式1）。

[式1]

$$ECA (\text{cm}^2) = QH (\mu \text{C}) / 210 (\mu \text{C}/\text{cm}^2)$$

このECAの値が高いほど、触媒層の活性が高く、セルの性能が優れているとみることができる。

【0036】 なお、Ptの表面積（触媒層中のPtの全表面積）は、Pt粒子が直径2.5nmの球形粒子であるとし、触媒中のPt重量とその密度から算出した。

10 2-2. 触媒層の細孔容積の測定

触媒層の細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いて測定した。

2-3. 実験1

電解処理を行ったPt/C（実施例）と、電解処理を行わなかったPt/C（比較例）について、カーボン担体の比表面積と触媒被覆率の相関関係を図4に示す。当図では触媒被覆率が60%以下の場合の曲線部分を示しているが、実際には電解処理の程度を調節する（強める）ことにより、触媒被覆率をより高く設定することが可能である。

【0037】 図4では、カーボン比表面積が300m²/g以上の場合、当図が示すように、電解処理によりPt被覆率が増加する傾向が顕著に見られた。これにより、本発明のPt/Cには、比表面積が300m²/g以上のカーボンを用いるのが望ましいと考えられる。これは以下のように推測することができる。すなわち、カーボン比表面積が大きい（具体的には300m²/g以上）場合には、カーボン表面の凹凸が大きくなり、このため樹脂粒子がカーボン表面に担持された触媒と接触しにくくなる（すなわち不活性触媒が発生しやすくなる）。これに対し、前記カーボン

30 に電解処理を行う実施例の場合には、双方の親和性によって樹脂粒子がカーボン表面に接近しやすくなり、カーボン比表面積が大きくてもPt/Cと樹脂粒子との接触が良好に確保され、発電に有利になったものと考えられる。

【0038】 2-4. 実験2

カーボン比表面積が800m²/gおよび1270m²/gのPt/Cを用い、電解処理の強度（電解処理時間）を変化させることにより、Pt被覆率の異なるセルを作製した。このときの触媒層における500nm以下の径の細孔容積は0.5cc/gに設定した。発電試験の条件は次の通りである。

【0039】 酸化剤ガスには空気、燃料ガスには水素を用いた。これら水素と空気は、それぞれ利用率60%、20%でセルユニットに供給した。固体高分子膜の加湿にはバブラーを使用し、その加湿温度を水素、空気それぞれ80°C、76°Cとした。セルユニットの運転温度は80°Cとした。また、セルの発電は0.3A/cm²で行った。これにより得られた発電電圧と触媒被覆率の相関関係を図5に示す。

【0040】 当図では、800m²/gまたは1270m²/gのいずれの比表面積においても、Pt被覆率が40%を超えると50 特に三相界面が確保され、出力が大きくなることがわか

った。このことから、本発明におけるPt/Cには、触媒被覆率(Pt被覆率)が40%以上のものを用いるのが望ましいと言える。

2-5. 実験3

比表面積が800m²/gおよび1270m²/gのカーボンを用い、Pt被覆率を42%に固定しつつ触媒層中の樹脂粒子量を変えることによって、触媒層中における500nm以下の径の細孔の容積を変化させた。そして、空気利用率が20%のときのセル電圧と、空気利用率が60%のときのセル電圧の差(ΔV)を比較した。

【0041】なお、当該実験3の発電試験の条件は実験2と同様にした。一般に、触媒層中のガス拡散性が優れない触媒層においては、低空気利用率(20%)の時のセル電圧に比べて、高空気利用率(60%)の時のセル電圧が大きく低下する。したがって、上記の如くΔVを比較することによって、触媒層中のガス拡散性を評価できる(ΔVの値が小さいほど優れているとみることができる)。

【0042】これにより得られたセル電圧差ΔVとカーボン細孔容積との相関関係を図6に示す。当図に示されるように、いずれの比表面積においても、気孔径500nm以下の細孔容積が増えるほどΔVが改善することがわかった。特に、径が500nm以下の細孔容積が0.6cc/g以下を超えると、ΔVの改善効果が顕著に現れた。これは、細孔容積を大きくすることによって、触媒層内のガス拡散性が向上し、三相界面が多く形成されたためであると考えられる。

【0043】3. その他の事項

実施例では電極を5cm角、電解質膜を7cm角としたセルユニットについて示したが、本発明はこれに限定せず、他の大きさや形状のセルユニットに適用してもよい。さらに、本発明は上記実施例の他に、カソード側またはアノード側のいずれかのみを加湿する方式の固体高分子型燃料電池、もしくはカソード側およびアノード側のいずれも加湿しない固体高分子型燃料電池に適用してもよい。

【0044】さらに、実施例では燃料ガスに水素、酸化剤ガスに空気を利用する例を示したが、ガスはこれらに限定するものではなく、それぞれこれら以外のものを用いてもよい。上記実施の形態および実施例では、イオン交換樹脂としてパーフルオロカーボンスルホン酸(Nafion)を用いる例を示したが、本発明は当然ながらこれに限定するものではなく、プロトン伝導性を有するものであればこれ以外のイオン交換樹脂であってもよい。

【0045】さらに本発明は、直接メタノール型燃料電

池(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)に適用してもよい。

【0046】

【本発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明は、触媒粒子を担持する担体と、前記触媒粒子に接触するようにイオン交換体とを含んでなる多孔質の触媒層が、ガス拡散層と積層された燃料電池用電極であって、前記担体は、その比表面積が300m²/g以上の親水処理された導電性材質からなる多孔性粒子であり、かつ触媒層中の触媒粒子の全表面積のうち、イオン交換体に接触する表面積が40%以上であるので、前記触媒粒子とイオン交換体との接触が良好になるとともに、反応ガスの流通が良好になり、三相界面が豊富に確保され、電極反応から電力を効率よく取り出すことが可能となる。しかも、上記効果を得るために触媒量を増やすなどの必要がないので、コストの抑制効果も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一適用例である固体高分子型燃料電池のセルユニットの示す組立図である。

【図2】電極(カソード)付近の断面図である。

【図3】触媒層のイオン交換樹脂粒子と触媒担持カーボンを示す図である。(a)はイオン交換樹脂粒子と触媒担持カーボンの拡大図である。(b)はイオン交換樹脂粒子と触媒担持カーボンの近接部位の拡大図である。

【図4】カーボン比表面積と触媒(Pt)被覆率の相関関係を示すグラフである。

【図5】発電電圧と触媒(Pt)被覆率の相関関係を示すグラフである。

【図6】セル電圧差ΔVとカーボン細孔容積との相関関係を示すグラフである。

【図7】従来の触媒層におけるイオン交換樹脂粒子と触媒担持カーボンの近接部位の拡大図である。

【符号の説明】

10 セルユニット

20 セル

21 固体高分子膜

22 カソード

23 アノード

221、231 触媒層

221a イオン交換樹脂

221b 触媒担持カーボン

222、232 ガス拡散層

2211 カーボン粒子

2212 触媒(白金)粒子

30

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

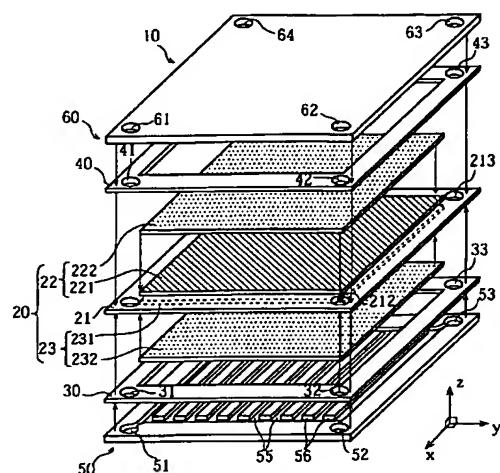
40

40

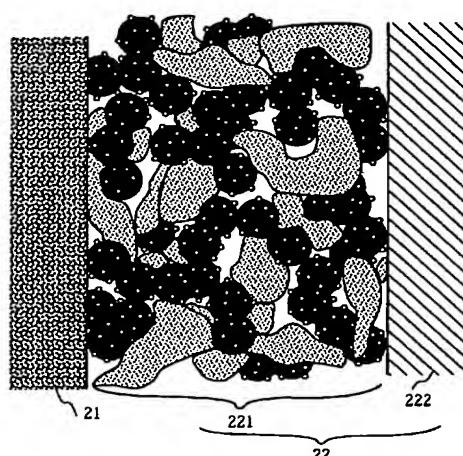
40

40

【図1】

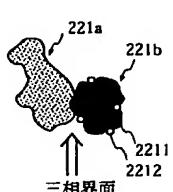


【図2】

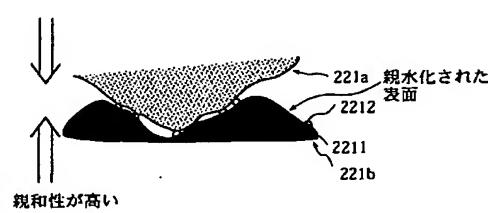


【図3】

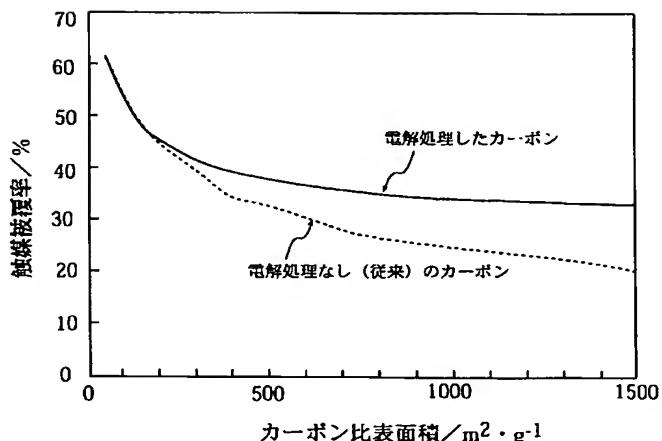
(a)



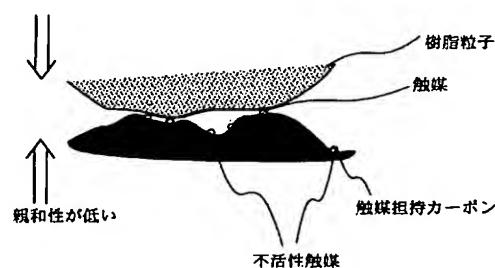
(b)



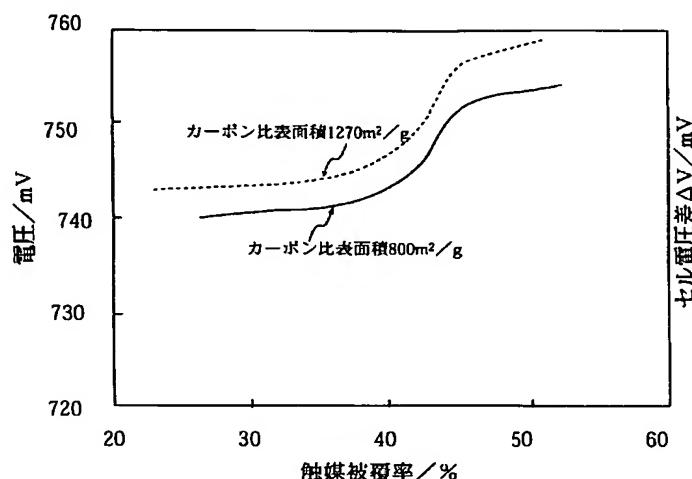
【図4】



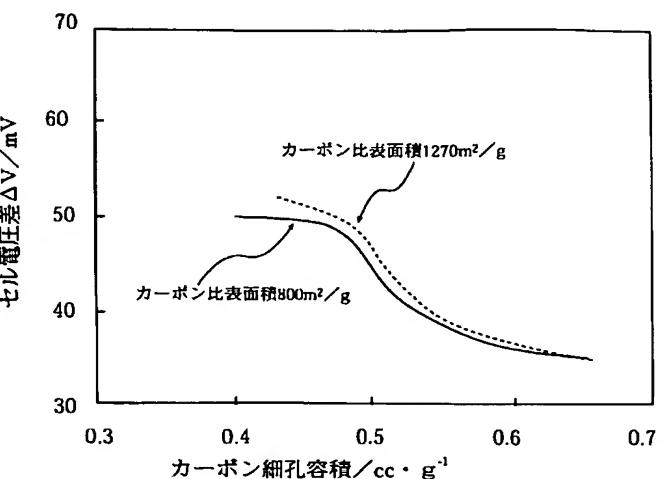
【図7】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 近野 義人

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB08 BB17
EE05 HH00 HH02 HH04 HH05
5H026 AA06 BB00 BB08 BB10 CC08
EE05 HH00 HH02 HH04 HH05